诱导聚集与协同配位策略构筑金属氧合团簇及其有机骨架

方伟慧^{1,2}, 杨国昱^{1*}

1. 北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 北京 102488

2. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002

*通讯作者, E-mail: ygy@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-15; 接受日期: 2020-06-15; 网络版发表日期: 2020-08-13

国家自然科学基金(编号: 21771181, 21831001, 21571016, 91122028, 20725101)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2017345)资助项目

摘要 随着金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)和金属氧合团簇(metal oxo clusters, MOCs)两大领域的不断发展壮大, 形成了一种新的材料—金属簇有机骨架(metal cluster organic frameworks, MCOFs). 由于这种材料同时结合了金属氧合团簇的特性和孔隙特性, 使化学家们产生了浓厚的研究兴趣. 本文综述了稀土氧合团簇有机骨架(lanthanide cluster organic frameworks, LnCOFs)的主要进展, 提出了诱导聚集成簇和协同配位策略. 通过文献调研分析, 阐明该策略不仅适合MCOFs, 也适用于新颖MOCs的构筑.

关键词 氧合团簇, 金属簇有机骨架, 诱导聚集, 协同配位

1 引言

在晶态材料中, 金属氧合团簇(metal oxo clusters, MOCs)和金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)是两类杰出的代表^[1~9]. 以金属氧合团簇为结点的金属簇有机骨架材料(metal cluster organic frameworks, MCOFs)的研究对无机材料化学的发展具有重要意义. 然而, 与蓬勃发展的MOFs相比, MCOFs的研究尚处于发展阶段. MCOFs材料兼具氧合团簇与多孔特性, 既可以扩展更大内部空腔, 又可以增强整体骨架的热稳定性, 受到了越来越多的关注. 与MOFs相比, MCOFs更具独特性. 首先, MOFs中的金属结点均与有

机配体键合, 而对于MCOFs中的团簇结点来说, 只有部分金属与有机配体键合. 因此, MOFs中只需考虑金属离子与有机配体的成键作用, 而在MCOFs中既要考虑金属聚集成团簇单元(包括单一或混合金属团簇), 又要考虑簇单元中部分金属与有机配体的成键作用. 其次, 已知的大量金属氧合团簇单元并不能直接作为合适的、稳定的结构建筑单元, 使得MCOFs的构建极具挑战性.

与过渡金属簇有机骨架(transition metal cluster organic frameworks, TMCOfs)相比^[10~15], 稀土簇有机骨架(LnCOFs)的研究进展相对缓慢^[16,17]. 而制备LnCOFs常用的方法是通过控制稀土(醇)盐在较高的pH值下水

引用格式: Fang WH, Yang GY. Induced aggregation and synergistic coordination strategy in metal oxo clusters and their organic frameworks. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 975–985, doi: [10.1360/SSC-2020-0084](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0084)

解获得. 近年来, 我们发展了一条新颖的合成途径: 选择廉价且稳定的稀土氧化物为稀土源, 使其在强酸性的水热条件下逐渐溶解进而通过有机配体诱导稀土离子聚集成簇构建LnCOFs. 根据“软硬酸碱理论”, 稀土离子易与氧原子配位, 而过渡金属离子更倾向于与氮原子配位. 因此, 我们选择了同时具有氮和氧原子的线性有机配体, 其中作为电子给体的氧原子可诱导稀土离子聚集成簇, 而氮原子给体可诱导过渡金属聚集成簇, 进而构筑基于稀土氧合团簇为节点的LnCOFs.

为了进一步研究配体在聚合过程中的影响, 理解LnCOFs的形成机理, 我们开展了深入的研究. 通过引入第二配体、改变配体长度等大量研究证明诱导聚集和协同配位策略在LnCOFs的制备方面具有指导意义. 本文介绍了诱导聚集和协同配位策略的产生及具体内容, 总结了协同配位策略在簇基晶态材料包括MCOFs以及MOCs中的应用, 并指出了该策略的普适性.

2 诱导聚集成簇

2.1 有机配体诱导聚集成簇

线型的异烟酸(HIN)是一个位阻较小的桥联配体, 可以实现金属簇与金属簇之间的连接. 在其诱导下, 我们成功获得了一系列同时含有稀土簇和过渡金属簇的LnCOFs (图1)^[18]. $[\text{Ln}_{14}(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{IN})_{22}\text{Cu}_6\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$)结构中金属簇构建单元包含 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 与 $\{\text{Cu}_2\}$ 两种. 值得注意的是, 该系列化合物中的 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇与文献中报道的孤立结构完全不同. 文献中的 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇是由一个八面体与两个四方锥共顶点组成, 而我们的 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇是由一个八面体与两个三角双锥共顶点而成的. 与四方锥相比, 三角双锥构型是比较罕见的. 在上述LnCOFs中, 异烟酸根呈现出4种配位模式: (1) 配位模式I起到稳定稀土簇的作用; (2) 配位模式II连接两个相邻的 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇; (3) 配位模式

图1 异烟酸诱导稀土离子聚集成簇并形成基于 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇构建的系列LnCOFs (网络版彩图)

Figure 1 Diagram of HIN-ligand-induced Ln^{3+} cations to aggregate $\{\text{Ln}_{14}\}$ -based LnCOFs (color online).

III桥连了 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇和铜四面体中心; (4) 配位模式IV交替连接 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇和 $\{\text{Cu}_2\}$ (Cu_2Cl_2)簇. 除配位模式I外, 其他3种配位模式均可构筑各自的拓扑骨架. 也就是说, 多种配位模式的组合形成了稳定却较致密的骨架.

该研究结果表明, 使用较小尺寸的异烟酸配体诱导稀土离子聚集成簇并形成LnCOFs是可行的. 含有两个三角双锥 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 簇的出现说明通过诱导聚集的方法可以得到新颖的稀土簇. 2013年, 通过引入加长版异烟酸配体(4-吡啶-4-苯甲酸, HPBA), 我们获得了一系列较空旷的LnCOFs^[19], 其构筑单元是由两个稀土立方烷簇共顶点形成的具有正三棱柱构型的七核稀土簇, 这与文献中较常见的反三棱柱构型截然不同. 此外, 通过这类配体不仅可以诱导稀土离子聚集成簇并形成LnCOFs, 而且很有可能形成同时包含多种类型金属簇的MCOFs. 在HPBA配体的诱导下, 我们得到了一系列同时包含稀土四面体簇和超四面体的铜卤素簇构建的MCOFs^[20]. 配体长度的增加使得产物骨架空旷程度有所提高, 表现出一定的气体(H_2)吸附能力, 但对荧光性能影响不明显. 除了吡啶羧酸类配体外^[21], 氨基酸配体和多羧酸配体等也可以实现诱导金属离子聚集成簇^[13,22~25].

2.2 缺位钨氧团簇诱导聚集成簇

事实上, 除了有机配体可以诱导金属离子聚集成簇以外, 无机组分也可以诱导金属离子聚集成簇. 在过渡金属氧合团簇领域, 金属氧簇的缺位位点可以作为结构导向剂, 诱导第二金属在缺位处聚集成簇形成新颖复合型混合金属氧合团簇^[26]. 2007年, 我们在水热条件下以三缺位钨氧团簇多阴离子单元为前驱体, 通过其缺位位点的结构导向作用诱导后过渡金属离子在缺位处聚集成簇, 进而导向合成出平面型 $\{\text{Ni}_6\}/\{\text{Cu}_6\}/\{\text{Ni}_7\}/\{\text{Cu}_8\}$ 簇及立方烷构型的 $\{\text{Fe}_{13.5}\}$ 团簇取代的钨氧团簇及簇聚物^[27,28]. 除了镍、铜、铁、锰等二价后过渡金属外, 三价稀土、四价后过渡金属钆及铽等也可以通过缺位钨氧团簇单元的缺位导向作用实现诱导聚集成簇^[29~31]. 此外, 通过两个或多个缺位单元间的协同导向作用可以得到团簇聚集体. 2017年, 郑寿添课题组^[29]通过缺位导向作用诱导稀土离子聚集成簇形成了含有二十六核稀土团簇 $\{\text{Ln}_{26}\}$ 的四壳层簇合物 $\text{LnC}\{\text{W}_6\}\text{C}\{\text{Ln}_{26}\}\text{C}\{\text{W}_{100}\}$.

3 协同配位策略

3.1 有机配体与有机配体间的协同配位

在上述异烟酸配体诱导聚集成簇的例子中, 由于异烟酸的配位模式较多导致致密骨架的形成. 然而通过减少其配位模式来形成空旷骨架是一个挑战性的难题. 通过引入第二配体来占据稀土离子或稀土团簇的部分配位点, 这样就可以减少主配体(第一配体)的配位或配位模式, 进一步使稀土团簇周边第一配体的数量或配位模式减少, 进而导致空旷骨架结构的形成. 也就是说, 在形成致密骨架的反应体系中, 通过引入第二配体来减少第一配体的配位模式, 进而构建空旷骨架, 这种策略我们称之为“协同配位”^[32]. 然而, 第一及第二配体间的协同作用将可能引起稀土团簇核数的变化并形成新颖的LnCOFs. 在第二配体的选择上应同时考虑螯合稀土离子的能力和配位位点之间的距离. 通常, 羧酸类螯合配体是一个不错的选择. 基于上述考虑及前期的工作, 我们引入了第二配体——邻苯二甲酸(1,2-BDC), 成功得到系列基于三十六核稀土轮簇 $\{\text{Er}_{36}\}$ 与三核铜卤素簇单元 Cu_3X_4 ($\{\text{Cu}_3\}$)构建的MCOF, $\text{Er}_7(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_6(1,2\text{-BDC})(\text{IN})_9[\text{Cu}_3\text{X}_4]$ ($\text{X}=\text{Cl}/\text{Br}$, 图2, FJ-2系列)^[32].

在上述十四核稀土氧合团簇合成体系中, 第二配体1,2-BDC的引入实现了部分想法. 如配位模式由图1中的4种减少到图2中的2种. 在每个三十六核 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇的周边有54个IN配体: 其中36个采取 $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1$ 的配位模式连接 $\{\text{Cu}_3\}$ 簇形成基于不同属性金属簇单元构

图2 FJ-2中两种有机配体间的协同配位. (a) 配体IN和1,2-BDC的配位模式; (b) $\{\text{Er}_{36}\}$ 稀土轮簇层状石墨烯排布. 多面体中心Er1 (绿色)、Er2 (紫色)和Er3 (黄色)^[32] (网络版彩图)
Figure 2 Synergistic coordination between IN and 1,2-BDC in FJ-2. (a) Coordination modes of ligands and (b) graphite-like $\{\text{Er}_{36}\}$ wheel cluster layer. Polyhedra centered by Er1 (green), Er2 (purple), and Er3 (yellow). Adapted with permission from ref. [32], copyright 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (color online).

建的MCOF; 其余的18个IN配体以 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 配位模式悬挂在 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇上起到支撑和稳定轮簇的作用. 同时, 我们也得到了一些意外的结果: 首先是稀土氧簇从原来的十四核 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 团簇转变为具有3.0 nm的三十六核 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇, 而Cu中心与 $\{\text{Cu}_2\}$ 簇单元则转变为 $\{\text{Cu}_3\}$ 簇; 其次是第二配体1,2-BDC具有高度有序的配位模式, 以多齿螯合的形式配位在 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇的内侧, 起稳定三十六核 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇的作用(类似于自行车轮的车辐条一样使自行车轮保持在一个平面内). 尽管1,2-BDC配体目前存在15种以上的配位模式, 但在FJ-2系列MCOFs中仅表现出 $\mu_5\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ 一种配位模式, 显示了第一有机配体与第二有机配体间的高度协同. 也就是说, 在FJ-2系列MCOFs中, 第一与第二配体通过协同配位担当各自的作用: 第二配体1,2-BDC除减少第一配体的配位模式外, 只起稳定 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇的作用, 而第一配体IN则起诱导和桥连作用, 进一步构建含有不同属性金属簇单元的MCOFs.

虽然引入第二配体1,2-BDC没有实现产物骨架孔隙率的提升, 但毋庸置疑的是第二配体的引入可以构筑新颖的MCOFs. 异烟酸根配体IN诱导稀土离子聚集成 $\{\text{Er}_{36}\}$ 稀土轮簇的同时又起桥连作用构建MCOFs, 而第二配体邻苯二甲酸根起到稳定 $\{\text{Er}_{36}\}$ 轮簇作用. 二者间的协同配位作用在MCOFs形成过程中起着重要作用, 缺一不可.

3.2 有机配体与无机配体间的协同配位

除了两种有机配体间的协同作用外, 在MCOFs中还存在有机配体与无机配体间的协同配位. 通过FJ-2系列的MCOFs, 很好地说明了第二配体的引入扩大了稀土团簇核数, 但对过渡金属簇的核数生长影响不大. 通常, 半径更大的离子拥有更多的配位数和更加丰富的配位模式. 为了促进过渡金属簇核数的生长, 引入比 Cl^- 和 Br^- 半径更大的 I^- 离子, 情况又如何呢? 我们将该想法付诸实践, 得到了基于混合金属簇构建的系列MCOFs: $[\text{Ln}_6(\mu_3\text{-O})_2](\text{IN})_{18}[\text{Cu}_8(\mu_4\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})_3]\cdot\text{H}_3\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}/\text{Nd}/\text{Dy}/\text{Gd}/\text{Sm}/\text{Eu}/\text{Tb}$; 图3, FJ-4系列)^[33]. 该系列MCOFs同时含有 $\{\text{Ln}_{18}\}$ 和 $\{\text{Cu}_{24}\}$ 两种不同属性的金属轮簇. 其中, FJ-4-Nd呈现近红外特征发射, 而同构的FJ-4-Dy/Sm/Tb还表现出由Cu-I电荷转移(LMCT)和Cu-Cu间d-s转变引起的荧光发射.

由于FJ-2中 $\{\text{Er}_{36}\}$ 稀土轮簇的形成是两种有机配

图3 FJ-4中无机配体与有机配体间的协同配位. (a) $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-O})$ 和 $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-I})$ 簇单元; (b) $\{\text{Ln}_{18}\}$ 稀土轮簇和 $\{\text{Cu}_{24}\}$ 过渡金属轮簇^[33] (网络版彩图)

Figure 3 Synergistic coordination between inorganic-organic ligands in FJ-4. (a) SBUs of $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-O})$ and $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-I})$; (b) wheel clusters of $\{\text{Ln}_{18}\}$ and $\{\text{Cu}_{24}\}$. Adapted with permission from ref. [33], copyright 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (color online).

体间协同配位的结果. 而FJ-4中十八核 $\{\text{Ln}_{18}\}$ 稀土轮簇和二十四核 $\{\text{Cu}_{24}\}$ 过渡金属轮簇的形成可归纳为有机配体(IN)与无机配体(O/I)间的协同. 其中有机配体(IN)与无机配体($\mu_3\text{-O}$)间的协同配位构建了十八核 $\{\text{Ln}_{18}\}$ 稀土轮簇, 有机配体(IN)与无机配体($\mu_4\text{-I}$)间的协同配位构建了二十四核 $\{\text{Cu}_{24}\}$ 过渡金属轮簇. 在两种不同属性的金属轮簇中, 构筑单元分别为 $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-O})$ 和 $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-I})$. $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-O})$ 单元中的无机配体氧($\mu_3\text{-O}$)原子桥连三个稀土(Ln^{3+})离子, 每个稀土(Ln^{3+})离子又被有机配体(IN)的羧基氧原子(O_{COO^-})包围; 而 $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-I})$ 单元中的无机配体碘($\mu_4\text{-I}$)原子连接4个 Cu^{2+} 离子, 每个 Cu^{2+} 离子又被无机配体碘($\mu_2\text{-I}$)原子和有机配体(IN)的吡啶氮(N_{PY})原子包围. 因此, 有机配体(IN)分别与无机配体($\mu_3\text{-O}$ 和 $\mu_4\text{-I}$)间的协同配位构建了FJ-4系列MCOFs.

纵观 $\{\text{Ln}_{14}\}$ 、FJ-2及FJ-4等三个系列的MCOFs, 我们可以观察到无机卤素离子和有机配体配位模式的逐步转变. $\{\text{Ln}_{14}\}$ 系列MCOFs中, Cl^- 离子采取 μ_2 -配位模式; 在FJ-2系列MCOFs中, Cl^-/Br^- 离子配位采取 μ_2/μ_3 -模式; 而在FJ-4系列MCOFs中, I^- 离子的配位为 μ_2/μ_4 -模式. 相比于 Cl^-/Br^- 离子, 具有较大半径的 I^- 离子具

有较高的配位数, 这点对**FJ-4**系列MCOFs中二十四核 $\{\text{Cu}_{24}\}$ 轮簇的形成至关重要. 此外, 有机配体(IN)的配位模式从图1中4种减少到**FJ-2** (图2)中的2种, 最后到**FJ-4** (图3)的1种, 其根本原因是结构中两种配体(有机-有机配体及有机-无机配体)间的协同配位作用.

3.3 有机-有机配体间协同配位及有机-无机配体间协同配位同时存在

除了在邻苯二羧酸作为第二配体的反应体系中发现协同配位作用外, 在后续的研究中我们在其他较小尺寸的配体, 如醋酸根及草酸根等作为第二配体的反应体系中也发现协同配位作用. 醋酸根及草酸根不仅可作为电子给体, 而且还具有丰富的配位模式及亲稀土的特性. 但是二者的功能稍有不同: 醋酸根起着稳定簇单元的功能, 而草酸根因其两端的羧基在稳定簇单元的同时还起着桥连的作用. 在第一配体为小尺寸HIN的反应体系中, 有机配体与有机配体间的协同配位存在于**FJ-2**系列MCOFs中, 而有机配体与无机配体间的协同配位存在于**FJ-4**系列MCOFs中. 当我们将反应体系由小尺寸的HIN换成较大尺寸的HPBA配体时, 惊喜地发现了有机配体与有机配体间协同配位及有机配体与无机配体间协同配位共同存在的现象.

在 $[\text{La}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ox})_3(\text{PBA})_{12}\text{Cu}_{11}(\mu_3\text{-X})_6(\mu_2\text{-X})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}/\text{Cl}$, **FJ-21a/b**)及 $[\text{Ln}_4(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PBA})_9][\text{Cu}(\mu_2\text{-I})]@[\text{Cu}_{10}(\mu_3\text{-I})(\mu_4\text{-I})_6(\mu_5\text{-I})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}/\text{Nd}/$

Sm/Eu , **FJ-22a/b/c/d**)^[34]两个系列中(图4), 小尺寸第二有机配体草酸根(ox)与醋酸根(OAc)与第一有机配体PBA协同配位形成 $[\text{La}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{ox})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Ln}_4(\text{OAc})_3]^{9+}$ 次级建筑单元. 这些次级单元进一步形成高对称性的十八核 $\{\text{La}_{18}\}$ 和二十四核 $\{\text{Ln}_{24}\}$ 稀土轮簇, 而无机配体 Br^-/I^- 离子与第一有机配体PBA间分别经协同配位作用形成了具有不同形状的二十四核($\{3\text{Cu}@\text{Cu}_{24}\}$ 和 $\{\text{Cu}_2@\text{Cu}_{24}\}$)过渡金属轮簇. 因此, 结构中同时存在有机配体与有机配体间的协同配位及有机配体与无机配体间的协同配位, 二者共同作用构建了系列含有两种不同属性金属轮簇的MCOFs.

此外, 研究还发现, 有机小配体可选择性协助构建稀土氧簇单元. 在**FJ-21**^[34]、**FJ-23**^[35]、**FJ-25**和**FJ-26**系列中^[36], 草酸根为第二配体时形成 $[\text{La}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{ox})_3]^{2+}$ 簇单元. 在**FJ-22**^[34]和**FJ-24**^[35]系列中, 醋酸根为第二配体时形成 $[\text{Ln}_4(\text{OAc})_3]^{9+}$ 簇单元. 在**FJ-21~FJ-26**的6个系列中, 稀土轮簇层呈现出蜂窝状拓扑并与铜离子、铜卤素簇及铜卤素簇层形成层柱状骨架或稀土轮簇层与过渡金属轮簇层的交替层状骨架.

4 协同配位策略的应用

4.1 协同配位策略构筑稀土氧簇有机骨架

诱导聚集与协同配位策略已成功应用于LnCOFs的构筑. 国内外一些课题组在这方面取得系列进展. 典型的高核稀土氧合团簇单元构建的LnCOFs包括 $[\text{Gd}_{26}(\mu_6\text{-CO}_3)_9(\text{NA})_{32}(\mu_3\text{-OH})_{26}]^{2+}$ ($\{\text{Gd}_{26}\}$, NA=烟酸根)^[37]、 $\text{Ln}_{36}(\text{NA})_{36}(\text{OH})_{49}(\text{O})_6(\text{NO}_3)_6(\text{N}_3)_3$ ($\{\text{Ln}_{36}\}$)^[38]及 $[\text{Ho}_{48}(\text{IN})_{46}(\mu_3\text{-OH})_{84}(\mu_4\text{-OH})_4(\mu_5\text{-O})_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{CO}_3)\text{Br}_2]^{2-}$ ($\{\text{Ho}_{48}\}$)^[39] (图5). 2011年, Koner课题组^[37]报道了一个由烟酸根和碳酸根协同配位的基于二十六核 $\{\text{Gd}_{26}\}$ 稀土氧合团簇单元构建的LnCOF (图5(a)), 该LnCOF可用于烯烃的环氧化反应, 其中 $\{\text{Gd}_{26}\}$ 簇的尺寸达到2.32(4) nm. 2013年, 洪茂椿课题组^[38]报道了两个基于三十六核稀土氧合团簇($\{\text{Ln}_{36}\}$)构建的LnCOFs (图5(b)). 其中, 小尺寸无机配体 N_3^- 和 NO_3^- 与烟酸根配体协同配位构筑的 $\{\text{Ln}_{36}\}$ 团簇可看作一个类环己烷的 $\{\text{Ln}_{24}\}$ 簇单元再与两个 $\{\text{Ln}_6\}$ 簇单元相结合. N_3^- 配体采取端基配位方式连接 $\{\text{Ln}_{24}\}$ 及 $\{\text{Ln}_6\}$ 两类簇单元, 而 NO_3^- 配体位于 $\{\text{Ln}_{36}\}$ 簇的6个五边形窗口. 该系列LnCOFs具有大的磁致冷效应和慢弛豫磁化现象. 同

图4 两种协同配位作用同时出现在**FJ-21/FJ-22**中^[34] (网络版彩图)

Figure 4 The coexist of two types of synergistic coordination in **FJ-21** and **FJ-22**. Adapted with permission from ref. [34], copyright 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (color online).

图5 基于高核稀土氧合团簇单元 $\{Gd_{26}\}$ (a), $\{Ln_{36}\}$ (b)及 $\{Ho_{48}\}$ (c)构建的LnCOFs^[37-39] (网络版彩图)

Figure 5 LnCOFs built by high nuclearity $\{Gd_{26}\}$ (a), $\{Ln_{36}\}$ (b), and $\{Ho_{48}\}$ (c) cluster units. Adapted with permission from refs. [37-39]. Copyright 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, and The Royal Society of Chemistry 2013 (color online).

年, 许岩课题组^[39]报道了一个基于腰鼓状的四十八核稀土氧合团簇($\{Ho_{48}\}$)构建的LnCOF (图5(c)). $\{Ho_{48}\}$ 簇是目前LnCOFs中具有最高核数的稀土氧合团簇单元. 第二配体OAc⁻在起到稳定 $\{Ho_{48}\}$ 簇作用的同时也减少了高核稀土氧合团簇的位阻, 有利于高核LnCOFs的形成.

近年来, 诱导聚集和协同配位策略的应用不仅体现在丰富的配体类型上, 而且也体现在第二金属方面. 除了铜卤素簇外^[40-45], 第二金属也由铜拓展到了锌、银、铬及锆等^[46-54] (图6).

薛东峰课题组^[46,47]在Ag-LnCOFs方面取得了较好进展(图6(b)), 开展了以间苯二甲酸、醋酸为第二配体与异烟酸协同配位构筑LnCOFs的工作. 许岩课题组^[48]开展了Zn-LnCOFs及Cr-LnCOFs方面的工作, 如 $Zn_{1.5}-Dy_{26}(IN)_{25}(OAc)_8(CO_3)_{11}(OH)_{26}(H_2O)_{29}$ (图6(a))是一个基于二十六核($\{Dy_{26}\}$)稀土氧合团簇单元与 Zn^{2+} 中心构筑的Zn-LnCOF. 结构中除了OAc⁻外, 9个 CO_3^{2-} 起稳

定 $\{Dy_{26}\}$ 团簇的作用. 异烟酸根配体不仅起到诱导稀土离子聚集成簇的作用, 同时桥连了第二金属Zn形成Zn-LnCOF. 第二金属除形成独立金属簇外, 也可以同时与稀土离子形成混合金属簇单元, 具体体现在Ge-LnCOFs (图6(d))^[50]及Cr-LnCOFs (图6(c))^[53]等例子中. 在前期工作中, 我们成功合成了系列基于吡啶羧酸诱导稀土离子聚集成簇并进一步构建了LnCOFs及MCOFs等. 2009年, 我们还开展了基于羧乙基锆倍半氧化物(Ge-132)诱导稀土离子聚焦成簇的工作^[50-52], 如两个稀土锆氧簇有机骨架(Ge-LnCOFs)^[50] $[Nd_8Ge_{12}(\mu_3-O)_{24}E_{12}(H_2O)_7] \cdot 13H_2O$ ($E = -CH_2CH_2COO^-$, **FJ-19**)和 $[Ln_{11}Ge_{12}(\mu_3-O)_{24}E_{12}(pa)_6(H_2O)_{10}] \cdot (Cl, 2OH) \cdot nH_2O$ (**FJ-20**, Hpa=吡啶甲酸, $Ln = Pr/Nd/Eu/Gd$, 图6(d)). 在Ge-132羧基的诱导下稀土离子聚集成二十核($\{Nd_8Ge_{12}\}$)笼状团簇并进一步通过 $\{Nd_8Ge_{12}\}$ 簇单元构建了致密穿插结构Ge-LnCOF (**FJ-19**). 当引入第二配体吡啶甲酸时, 因其协同配位作用使二十核团簇 $\{Nd_8Ge_{12}\}$

图 6 基于第二金属 Zn (a), Ag (b), Cr (c) 及 Ge (d) 等与稀土氧合团簇构建的 M-LnCOFs ($M = \text{Zn}/\text{Ag}/\text{Cr}/\text{Ge}$) [46,48,50,53] (网络版彩图)

Figure 6 M-LnCOFs built by Ln-clusters, ligands and the second metal: Zn (a), Ag (b), Cr (c) and Ge (d). Reprinted with permission from refs. [46,48,50,53]. Copyright 2006, 2010, 2009 and 2020 American Chemical Society (color online).

扩大至二十三核($\{\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}\}$)团簇, 同时因第二配体具有一定的空间位阻效应进而导致二十三核金属氧合团簇构建的空旷结构 Ge-LnCOFs (**FJ-20**) 的形成. 在 **FJ-19** 和 **FJ-20** 中, 结构建筑单元分别为 $\{\text{Nd}_8\text{Ge}_{12}\}$ 和 $\{\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}\}$ 混合金属氧合团簇. 此后, 我们又系统研究了第二配体的协同配位作用, 报道了系列一维到三维的 Ge-LnCOFs [51,52]. 最近, 许岩课题组 [53] 利用烟酸配体的诱导聚集作用得到了一系列 Cr-LnCOFs: $[\text{Ln}_4\text{Cr}_4(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{O})_4(\text{NA})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}/\text{Tb}/\text{Er}$). 蝴蝶状的 $\{\text{Ln}_4\text{Cr}_4\}$ 团簇单元通过烟酸配体与周边 4 个 $\{\text{Ln}_4\text{Cr}_4\}$ 团簇单元连接形成具有蜂窝状的一维孔道 Cr-LnCOFs. 变温磁化率测试表明, 该类化合物中, Cr^{3+} 与 Ln^{3+} 离子间存在着反铁磁性相互作用.

4.2 协同配位策略构筑过渡金属氧簇有机骨架

诱导聚集与协同配位策略不仅在 LnCOFs 中存在, 其实在整个金属团簇有机骨架中也普遍存在. 在吡啶羧酸配体和多羧酸配体的协同配位作用下涌现出了一系列多孔 MCOFs [55~57]. 通过取代 $(\text{Ag}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{CF}_3\text{-COO})_6(\text{CH}_3\text{CN})_6) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\{\text{Ag}_{12}\}$) 上的乙腈分子, 藏双全课题组 [58] 成功组装了骨架材料 $[(\text{Ag}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_6(\text{CF}_3\text{-COO})_4(\text{bpy})_4)]$ ($\{\text{Ag}_{12}\}$ -bpy), 4,4'-联吡啶配体起桥连作

用形成骨架, 而羧酸配体和硫醇起到稳定 $\{\text{Ag}_{12}\}$ 的作用. $\{\text{Ag}_{12}\}$ -bpy 具有较高的量子产率 (12.1%), 可用于有机挥发物和氧气超高灵敏度光开关. 最近, 张献明课题组 [59] 在溶剂热条件下使用 1,1'-二(对羧基苯甲酸)-4,4'-联吡啶和邻苯二甲酸配体合成了基于 Anderson 构型 $\{\text{Zn}_7\}$ 团簇构建的 MCOF. 结构中, 长的二羧酸配体 1,1'-二(对羧基苯甲酸)-4,4'-联吡啶起到桥连的作用, 而短的二羧酸配体邻苯二甲酸则起到稳定团簇单元的作用. 这两种二羧酸配体一长一短协同配位, 在 $\{\text{Zn}_7\}$ 团簇 MOF 的构筑中发挥着重要的作用. 该 MCOF 在外界刺激响应下呈现出丰富的变色行为.

与低价金属相比, 高价金属构筑的有机骨架具有较高的稳定性. 此外, 吡啶羧酸类配体的双官能团可以实现前过渡金属与后过渡金属的选择性配位. 2018 年, 周宏才课题组 [60] 和 Rosi 课题组 [61] 几乎同时报道了基于 $\{\text{Zr}_6\}$ 团簇单元构建的 MCOFs. 然而, 二者的制备方法有所不同. 前者采用多步修饰的方法用 $\text{MX}_2(\text{INA})_4$ 分子 ($\text{INA} = \text{异烟酸根}$; $M = \text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$; $X = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$, NCS) 取代 PCN-160-imine 中的线性配体进而构筑异金属簇有机骨架 PCN-160/PCN-161 [60]. 而后者则采用一步合成法将异烟酸及其衍生物与亲氧的 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Dy^{3+} 及亲氮的 Co^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 离子组装形成骨架 MOF-1210 (Zr/Cu) [61]. 在 PCN-160/PCN-161 及 MOF-1210 (Zr/Cu) 系列 MCOFs 中, 异烟酸配体及其衍生物表现出优异的高价金属离子诱导聚集能力及金属选择性. 近期, 基于晶态钛氧团簇构建的 MCOFs 受到了广泛关注 [15,62]. 2017 年, 张健课题组 [63] 系统研究了通过钛氧团簇和铜卤素簇的组装来构建 MCOFs. 他们以苯膦酸和异丙醇修饰的 $\{\text{Ti}_6\}$ 团簇为单元, 利用其团簇两端可被取代的配位位点, 通过引入异烟酸类配体、铜及卤素等成功合成了从 PTC-20 到 PTC-36 等一系列基于钛氧团簇与铜卤素簇构建的 MCOFs. 2017~2018 年, 孙忠明课题组 [64,65] 也开展了基于吡啶羧酸类配体及钛氧团簇构建的 MCOFs 方面的工作.

4.3 协同配位策略构筑其他金属氧合团簇

诱导聚集和协同配位策略既可以构建新颖团簇单元 [18,19], 又可以构建新型的氧合团簇 [66~68]. 下面我们按照金属价态从低到高的顺序进行简要概括.

王泉明、朱满洲、伍志鲲等课题组的研究工作表明, 有机配体与有机配体间的协同配位也存在于币金

属团簇体系中, 如有机膦配体与炔基^[69]、有机膦配体与高配位碳化物^[70]及有机膦配体与硫醇^[71-74]间的协同配位构建了系列具有新颖结构和发光性能的金属团簇。此外, 无机配体与有机配体间的协同配位也同样存在, 如孙頔课题组^[75]报道了具有最高核数的异币金属簇NC-1, 其中12个 μ_4 -O诱导异币金属Cu^I和Ag^I分级聚合形成74核异币金属簇。

过渡金属氧合团簇中配体间协同配位的典型代表为杯芳烃体系, 如洪茂椿课题组^[76]和廖伍平课题组^[77,78]报道了基于杯芳烃配体与多羧酸、氮唑及无机小分子配体间经协同配位构建了系列笼簇、轮簇及笼簇聚合物等。在稀土氧合团簇体系中, 龙腊生课题组^[79-81]报道了系列高核稀土氧合团簇。最近该课题组通过阴离子缓释法合成了具有超大核数的稀土氧合轮簇 $[\text{Gd}_{140}(\text{CO}_3)_{20}(\mu_3\text{-OH})_{100}(\text{CH}_3\text{COO})_{80}(\text{LH}_3)_{40}(\text{H}_2\text{O})_{200}]^{80+}$ ($\{\text{Gd}_{140}\}$, LH_6 =肌醇, 图7)^[82], 其大环外径为6.0 nm, 内径为3.4 nm, 厚度为1.5 nm, 是目前报道的最高核数的稀土团簇。在该团簇中, 肌醇、醋酸根及碳

图7 $\{\text{Gd}_{140}\}$ 稀土轮簇的晶体结构. (a) 大环外径为6.0 nm, 内径为3.4 nm; (b) 厚度为1.5 nm. 紫: Gd, 红: O, 灰: C, 白: H^[82] (网络版彩图)

Figure 7 The crystal structure of the wheel cluster of $\{\text{Gd}_{140}\}$. (a) Outer diameter: 6.0 nm, internal diameter: 3.4 nm; (b) thickness: 1.5 nm. Purple: Gd, red: O, gray: C, white: H. Adapted with permission from ref. [82], copyright The American Chemical Society 2017 (color online).

酸根的协同配位对大环的形成起到至关重要的作用。

在稀土-过渡金属氧合团簇方面, 许岩课题组^[67,83]和郑彦臻课题组^[84,85]报道了一系列高核异金属团簇。2017年, 许岩课题组^[83]报道了两例灯笼状的四壳层 $\{\text{Ln}_{52}\text{Ni}_{52}\}$ 异金属团簇(图8), 其中亚氨基二乙酸根配体起到桥连最外围第四壳层的作用(图8(d)), 而异烟酸配体则起到稳定第二壳层的作用(图8(b)), 两种配体共同作用稳定第三壳层(图8(c)), 且该类团簇具有较好的磁致冷效应。最近郑彦臻课题组^[84]根据“软硬酸碱”规则, 用含氮、硫配位点的2-甲基-5-巯基-1,3,4-噻二唑, 辅以亲稀土金属离子的双羟甲基丙酸配体, 成功合成了具有“大卫之星”结构的环簇 $\{\text{Ni}_{36}\text{Ln}_{102}\}$ (图8(e)). 该环簇直径达4.4 nm, 具有较好的光催化还原 CO_2 的性质和磁热效应。含氮、硫配位原子配体的使用及配体间的协同配位是该类材料形成的关键。

张健课题组^[86,87]通过羧酸与醇的诱导聚集与协同配位作用合成了系列高核钛氧团簇。多金属氧酸盐团簇领域中典型的例子是本课题组通过缺位钨氧簇单元的缺位结构导向作用诱导镍离子在缺位处聚集成簇构建了镍钨氧合团簇, 进一步通过平面型 $\{\text{Ni}_6\}$ 团簇的轴向配体三(羟甲基)氨基甲烷与周边配体均苯三甲酸的协同配位合成了基于镍钨氧合团簇构建的立方烷状分子笼簇^[88]。

5 总结与展望

金属簇有机骨架因同时结合了金属团簇的刚性和多孔的特性而引起了国内外化学家与材料学家们的广泛关注。本文总结了本课题组多年来在稀土簇有机骨架领域取得的主要进展, 阐述了诱导聚集成簇与协同配位策略的产生和发展。基于“软硬酸碱理论”, 本课题组选择双功能有机配体, 通过增加配体长度及转变配体角度等系统研究了LnCOFs中的诱导聚集成簇与协同配位作用。研究表明, 第二配体的引入对第一配体配位模式及LnCOFs类型产生了重要影响。更重要的是, 诱导聚集成簇与协同配位策略具有普适性, 不仅可以构建MCOF, 也可以构筑新颖的金属氧合团簇(MOCs)。该策略将在MCOFs和MOCs晶态材料的设计合成领域继续发挥作用。与蓬勃发展的MOFs材料相比, MCOFs领域的研究具有很大的挑战性。除了一步法外, 多步法后修饰等方法已成功应用到MCOFs的制

图 8 四壳层结构 $\{\text{Ln}_{52}\text{Ni}_{52}\}$. (a) 第一壳层 $\{\text{Ni}_8\}$, (b) 第二壳层 $\{\text{Gd}_{20}\}$, (c) 第三壳层 $\{\text{Gd}_{32}\}$, (d) 第四壳层 $\{\text{Ni}_{41}\}$; (e) 六边形化合物 $\{\text{Ni}_{36}\text{Ln}_{102}\}$ 的结构示意图^[83,84] (网络版彩图)

Figure 8 Ball-and-stick view of individual shell structures of $\{\text{Ln}_{52}\text{Ni}_{52}\}$. (a) Shell 1 $\{\text{Ni}_8\}$, (b) shell 2 $\{\text{Gd}_{20}\}$, (c) shell 3 $\{\text{Gd}_{32}\}$, and (d) shell 4 $\{\text{Ni}_{41}\}$. (e) Perspective view of the hexagonal molecule of $\{\text{Ni}_{36}\text{Ln}_{102}\}$. Adapted with permission from refs. [83,84], copyright the Royal Society of Chemistry 2017 and the American Chemical Society 2020 (color online).

备中. 鉴于晶态材料合成方法多样性的出现, 多组分的复合将得以实现. 届时将涌现出越来越多新颖、稳定

的MOCs, 同时基于MOCs单元构建的MCOFs将方兴未艾并开发出新的功能.

参考文献

- Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2008, 319: 939–943
- Deng H, Grunder S, Cordova KE, Valente C, Furukawa H, Hmadeh M, Gandara F, Whalley AC, Liu Z, Asahina S, Kazumori H, O'Keeffe M, Terasaki O, Stoddart JF, Yaghi OM. *Science*, 2012, 336: 1018–1023
- Wang QM, Lin YM, Liu KG. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1570–1579
- Boskovic C. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 2205–2214
- Long DL, Burkholder E, Cronin L. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 105–121
- Zhai QG, Bu X, Zhao X, Li DS, Feng P. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 407–417
- Li JR, Kuppler RJ, Zhou HC. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1477–1504
- Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi OM. *Nature*, 1999, 402: 276–279
- Wang SS, Yang GY. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- Chen R, Yan Z, Kong X. *ChemPhotoChem*, 2020, 4: 157–167
- Li XX, Zhao D, Zheng ST. *Coord Chem Rev*, 2019, 397: 220–240
- Zheng ST, Zhang J, Yang GY. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3909–3913
- Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud KP. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13850–13851
- Dan-Hardi M, Serre C, Frot T, Rozes L, Maurin G, Sanchez C, Ferey G. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10857–10859
- Assi H, Mouchaham G, Steunou N, Devic T, Serre C. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3431–3452
- Chen L, Jiang F, Zhou K, Wu M, Hong M. Metal-organic frameworks based on lanthanide clusters. In: Cheng P, Ed. *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 145–183
- Fang WH, Yang GY. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2888–2896
- Zhang MB, Zhang J, Zheng ST, Yang GY. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1385–1388

- 19 Fang WH, Cheng L, Huang L, Yang GY. *Inorg Chem*, 2013, 52: 6–8
- 20 Fang WH, Zhang L, Zhang J, Yang GY. *Chem Eur J*, 2016, 22: 2611–2615
- 21 Wu YY, Luo W, Wang YH, Pu YY, Zhang X, You LS, Zhu QY, Dai J. *Inorg Chem*, 2012, 51: 8982–8988
- 22 Xiang S, Hu S, Sheng T, Fu R, Wu X, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15144–15146
- 23 Wei N, Zhang Y, Liu L, Han ZB, Yuan DQ. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 603–610
- 24 Ren YX, Zheng XJ, Li LC, Yuan DQ, An M, Jin LP. *Inorg Chem*, 2014, 53: 12234–12236
- 25 Li XX, Wang YX, Wang RH, Cui CY, Tian CB, Yang GY. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6462–6466
- 26 Zheng ST, Yang GY. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7623–7646
- 27 Zheng ST, Yuan DQ, Jia HP, Zhang J, Yang GY. *Chem Commun*, 2007, 1858
- 28 Zhao JW, Jia HP, Zhang J, Zheng ST, Yang GY. *Chem Eur J*, 2007, 13: 10030–10045
- 29 Li Z, Li XX, Yang T, Cai ZW, Zheng ST. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2664–2669
- 30 Huang L, Wang SS, Zhao JW, Cheng L, Yang GY. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7637–7642
- 31 Jiang M, Wang E, Wang X, Wu A, Kang Z, Lian S, Xu L, Li Z. *Appl Surf Sci*, 2005, 242: 199–206
- 32 Cheng JW, Zhang J, Zheng ST, Zhang MB, Yang GY. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 73–77
- 33 Cheng JW, Zhang J, Zheng ST, Yang GY. *Chem Eur J*, 2008, 14: 88–97
- 34 Fang WH, Cheng JW, Yang GY. *Chem Eur J*, 2014, 20: 2704–2711
- 35 Fang WH, Zhang L, Zhang J, Yang GY. *Chem Eur J*, 2015, 21: 15511–15515
- 36 Fang WH, Zhang L, Zhang J, Yang GY. *Chem Commun*, 2016, 52: 1455–1457
- 37 Sen R, Hazra DK, Mukherjee M, Koner S. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 18: 2826–2831
- 38 Wu M, Jiang F, Kong X, Yuan D, Long L, Al-Thabaiti SA, Hong M. *Chem Sci*, 2013, 4: 3104–3109
- 39 Chen L, Guo JY, Xu X, Ju WW, Zhang D, Zhu DR, Xu Y. *Chem Commun*, 2013, 49: 9728–9730
- 40 Gu X, Xue D. *Inorg Chem*, 2007, 46: 5349–5353
- 41 Cheng JW, Zheng ST, Liu W, Yang GY. *CrystEngComm*, 2008, 10: 1047–1051
- 42 Fang WH, Yang GY. *Inorg Chem*, 2014, 53: 5631–5636
- 43 Luo F, Batten S, Che Y, Zheng JM. *Chem Eur J*, 2007, 13: 4948–4955
- 44 Luo F, Hu D, Xue L, Che Y, Zheng J. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 851–853
- 45 Xu H, Cao CS, Xue JZ, Xu Y, Zhai B, Zhao B. *Chem Eur J*, 2018, 24: 10296–10299
- 46 Gu X, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 2551–2557
- 47 Gu X, Xue D. *Inorg Chem*, 2006, 45: 9257–9261
- 48 Huang L, Han L, Feng W, Zheng L, Zhang Z, Xu Y, Chen Q, Zhu D, Niu S. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 2548–2552
- 49 Zhang Y, Huang L, Miao H, Wan HX, Mei H, Liu Y, Xu Y. *Chem Eur J*, 2015, 21: 3234–3241
- 50 He H, Cao GJ, Zheng ST, Yang GY. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15588–15589
- 51 Li LL, Cao GJ, Zhao JW, He H, Yang BF, Yang GY. *Inorg Chem*, 2016, 55: 5671–5683
- 52 Li LL, Pan R, Zhao JW, Yang BF, Yang GY. *Dalton Trans*, 2016, 45: 11958–11967
- 53 Yu Y, Pan X, Cui C, Luo X, Li N, Mei H, Xu Y. *Inorg Chem*, 2020, 59: 5593–5599
- 54 Han YM, Li NF, Yu YZ, Cao JP, Yang MX, Hong YL, Kang RK, Yuan P, Xu Y. *RSC Adv*, 2020, 10: 11365–11370
- 55 Zhang YB, Zhang WX, Feng FY, Zhang JP, Chen XM. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5287–5290
- 56 Zhang YB, Zhou HL, Lin RB, Zhang C, Lin JB, Zhang JP, Chen XM. *Nat Commun*, 2012, 3: 642
- 57 Zhao X, Bu X, Wu T, Zheng ST, Wang L, Feng P. *Nat Commun*, 2013, 4: 2344
- 58 Huang RW, Wei YS, Dong XY, Wu XH, Du CX, Zang SQ, Mak TCW. *Nat Chem*, 2017, 9: 689–697
- 59 Li SL, Han M, Zhang Y, Lo GP, Li M, He G, Zhang XM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12663–12672
- 60 Yuan S, Qin JS, Su J, Li B, Li J, Chen W, Drake HF, Zhang P, Yuan D, Zuo J, Zhou HC. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12578–12583
- 61 Muldoon PF, Liu C, Miller CC, Koby SB, Gamble Jarvi A, Luo TY, Saxena S, O’Keeffe M, Rosi NL. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6194–6198
- 62 Zhu J, Li PZ, Guo W, Zhao Y, Zou R. *Coord Chem Rev*, 2018, 359: 80–101
- 63 Fang WH, Wang JF, Zhang L, Zhang J. *Chem Mater*, 2017, 29: 2681–2684
- 64 Wang C, Liu C, Tian HR, Li LJ, Sun ZM. *Chem Eur J*, 2018, 24: 2952–2961

- 65 Wang C, Liu C, He X, Sun ZM. *Chem Commun*, 2017, 53: 11670–11673
- 66 Gu X, Xue D. *Inorg Chem*, 2007, 46: 3212–3216
- 67 Lin Q, Li J, Dong Y, Zhou G, Song Y, Xu Y. *Dalton Trans*, 2017, 46: 9745–9749
- 68 Wu M, Jiang F, Yuan D, Pang J, Qian J, AL-Thabaiti SA, Hong M. *Chem Commun*, 2014, 50: 1113–1115
- 69 Lei Z, Wan XK, Yuan SF, Guan ZJ, Wang QM. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2465–2474
- 70 Lei Z, Wang QM. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 382–394
- 71 Kang X, Zhu M. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2422–2457
- 72 Zhao Y, Zhuang S, Liao L, Wang C, Xia N, Gan Z, Gu W, Li J, Deng H, Wu Z. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 973–977
- 73 Zhuang S, Liao L, Yuan J, Wang C, Zhao Y, Xia N, Gan Z, Gu W, Li J, Deng H, Yang J, Wu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 15450–15454
- 74 Kang X, Chong H, Zhu M. *Nanoscale*, 2018, 10: 10758–10834
- 75 Yang Y, Jia T, Han Y, Nan Z, Yuan S, Yang F, Sun D. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12280–12285
- 76 Chen L, Chen Q, Wu M, Jiang F, Hong M. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 201–210
- 77 Wang S, Gao X, Hang X, Zhu X, Han H, Li X, Liao W, Chen W. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6271–6277
- 78 Bi Y, Du S, Liao W. *Coord Chem Rev*, 2014, 276: 61–72
- 79 Zheng XY, Xie J, Kong XJ, Long LS, Zheng LS. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 222–236
- 80 Zheng XY, Kong XJ, Zheng Z, Long LS, Zheng LS. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 517–525
- 81 Kong XJ, Long LS, Zheng Z, Huang RB, Zheng LS. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 201–209
- 82 Zheng XY, Jiang YH, Zhuang GL, Liu DP, Liao HG, Kong XJ, Long LS, Zheng LS. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18178–18181
- 83 Cui C, Cao J, Luo X, Lin Q, Xu Y. *Chem Eur J*, 2018, 24: 15295–15302
- 84 Chen WP, Liao PQ, Jin PB, Zhang L, Ling BK, Wang SC, Chan YT, Chen XM, Zheng YZ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4663–4670
- 85 Zheng YZ, Zhou GJ, Zheng Z, Winpenny REP. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1462–1475
- 86 Gao MY, Wang F, Gu ZG, Zhang DX, Zhang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2556–2559
- 87 Fang WH, Zhang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7480–7483
- 88 Zheng ST, Zhang J, Li XX, Fang WH, Yang GY. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15102–15103

Induced aggregation and synergistic coordination strategy in metal oxo clusters and their organic frameworks

Wei-Hui Fang^{1,2}, Guo-Yu Yang^{1*}

¹ MOE Key Laboratory of Cluster Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China

² State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

*Corresponding author (email: ygy@bit.edu.cn)

Abstract: The new class of materials of metal cluster organic framework (MCOFs) derive from metal organic framework (MOFs) and metal oxo clusters (MOCs). In recent years, MCOFs has attracted considerable attention for their combination of metal oxo clusters and porous characteristics. We herein summarize the progress of lanthanide cluster organic framework (LnCOFs), and point out the induced aggregation and synergetic coordination strategy. This strategy is suitable for making MCOFs and MOCs.

Keywords: metal oxo clusters, metal cluster organic frameworks, induced aggregation, synergetic coordination

doi: [10.1360/SSC-2020-0084](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0084)